

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

H 01 m, 27/14

C 01 b, 1/16

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

21 k9, 27/14

12 i, 1/16

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2160 811

Aktenzeichen: P 21 60 811.7

Anmeldetag: 8. Dezember 1971

Offenlegungstag: 20. Juni 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Erzeugung von Wasserstoff zum Betrieb von Brennstoffzellen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Reber, Harald, Dr., 7016 Gerlingen

YT 2160811

2160811

R. 641

1.12.1971 Pf/Kf

Anlage zur
Patentanmeldung

ROBERT BOSCH GMBH, Stuttgart (Deutschland)

Erzeugung von Wasserstoff zum Betrieb von Brennstoffzellen

Die Erfindung betrifft die Erzeugung von Wasserstoff zum Betrieb von Brennstoffzellen mit Wasserstoff als Brennstoff, wobei vorwiegend an den Einsatz in Kraftfahrzeugen gedacht ist.

Bei der Entwicklung von abgasfreien Kraftfahrzeugen spielt das elektrisch getriebene Kraftfahrzeug eine große Rolle. Während bei diesen die antriebstechnische Seite schon weitgehend gelöst ist oder sich zumindest in einem fortgeschrittenen Entwicklungsstadium befindet, kann man dies von der Seite der Energieversorgung noch keineswegs feststellen.

309825/0938

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

Als eine mögliche Energiequelle kommt die Brennstoffzelle in Betracht, die gegenüber dem Bleiakku den Vorteil einer höheren Leistungsdichte sowie eines praktisch unbeschränkten Aktionsradius hat.

Für den Einsatz in Kraftfahrzeugen haben sich bis heute Wasserstoff-Sauerstoff (oder Luft)-Brennstoffzellen mit alkalischem Elektrolyt als am besten geeignet erwiesen. Es lassen sich hohe Leistungsdichten von ca. 8 bis 10 kW/kg erreichen, wobei es nicht notwendig ist, teure Platinmetalle als Katalysatoren einzusetzen, da gerade für die Verwendung in alkalischen Elektrolyten eine ganze Reihe edelmetallfreier Katalysatoren sowohl auf der Brennstoffseite als auch auf der Sauerstoff- bzw. Luftseite bekannt sind.

Eines der heute noch bestehenden technischen Probleme bei der Verwendung von Wasserstoff-Sauerstoff (oder Luft)-Brennstoffzellen im Kraftfahrzeug ist die Bereitstellung von Wasserstoff. So erzielt man bei Entnahme von Wasserstoff aus Druckgasflaschen nur 0,36 kWh pro 1 kg mitgeführtem Wasserstoff + Gasflasche. Die Erzeugung von Wasserstoff aus Hydrazin ist zwar von der Verfahrensseite her gelöst, jedoch steht einer breiten Anwendung dieses Verfahrens der hohe Hydrazinpreis entgegen.

In den meisten Fällen wird heute der Wasserstoff durch katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen oder Methanol in Gegenwart von Wasserdampf in sogenannten Reformern gewonnen. Das dabei entstehende Gasgemisch, das im wesentlichen aus Wasserstoff und Kohlendioxyd besteht, kann jedoch für alkalische Zellen nicht ungereinigt eingesetzt werden, da das Kohlendioxyd

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 641 Pf/Kf

unter Carbonatbildung den alkalischen Elektrolyten verbraucht. Es müssen daher aufwendige Gasreinigungsanlagen zwischengeschaltet werden, die das Verfahren kostspielig machen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren anzugeben, das es gestattet, Wasserstoff für den Betrieb von Brennstoffzellen zu erzeugen, wobei das Verfahren vor allem in Kraftfahrzeugen anwendbar und der Wasserstoff möglichst billig sein soll. Für die Umsetzung in Brennstoffzellen mit alkalischen Elektrolyten soll der Wasserstoff möglichst rein, vor allem aber frei von Kohlendioxyd sein, ohne daß eine kostspielige Gasreinigung notwendig ist.

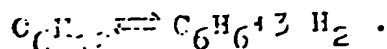
Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung gelöst durch die Anwendung der partiellen Dehydrierung wasserstoffreicher Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Wasserstoff und wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen für die Erzeugung von Wasserstoff zum Betrieb von Brennstoffzellen mit Wasserstoff als Brennstoff.

Als wasserstoffreiche Kohlenwasserstoffe können entweder cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, die zu aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Wasserstoff dehydriert werden, oder es können aliphatische Kohlenwasserstoffe unter Cyclisierung zu aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Wasserstoff dehydriert werden.

Die erfindungsgemäße Anwendung soll in den folgenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1:

Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol. Diese Reaktion verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



309825/0938

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

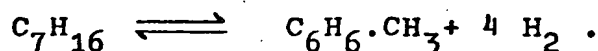
R. 641 Pf/Kf

Sie verläuft von links nach rechts bei Temperaturen ab etwa 300 °C, bei Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Molybdänsulfid drucklos mit einer Reaktionswärme von etwa - 53 kcal/Mol bei einer Temperatur von 525 °C. Es entstehen Benzol und Wasserstoff, die sich leicht voneinander trennen lassen. Der abgetrennte Wasserstoff wird einer Brennstoffzelle zugeführt.

Die theoretisch zur Verfügung stehende Energie ergibt sich aus der folgenden Betrachtung: Aus 1 Mol C_6H_{12} (84 g) entstehen 3 Mol (6 g) Wasserstoff, das entspricht einer Energie von $E = 6.26,8 \text{ Ah} \cdot 1,23 \text{ Volt} = 197 \text{ Wh/Mol}$, entsprechend $E = 2,4 \text{ kWh}$ pro kg eingesetzten Brennstoff Cyclohexan.

Beispiel 2:

Dehydrierung und Cyclisierung von n-Heptan zu Toluol gemäß der Gleichung



Diese Reaktion verläuft in Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Chromoxid-Aluminiumoxid-Katalysator bei etwa 400 bis 500 °C. Die Abtrennung des Wasserstoffs vom Toluol erfolgt durch Abkühlung auf Temperaturen unterhalb des Siedepunkts des Toluols von 110 °C.

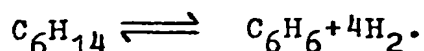
Die theoretisch zur Verfügung stehende Energie ergibt sich in diesem Fall wie folgt: Aus 1 Mol C_7H_{16} (100 g) entstehen 4 Mol (8 g) Wasserstoff, das entspricht einer Energie von $E = 8.26,8 \text{ Ah} \cdot 1,23 \text{ Volt} = 264 \text{ Wh/Mol}$ entsprechend $E = 2,64 \text{ kWh}$ pro kg eingesetzten Brennstoff n-Heptan.

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 641 Pf/Kf

Beispiel 3:

Dehydrierung und Cyclisierung von n-Hexan zu Benzol gemäß der Gleichung:



Diese Reaktion verläuft ähnlich der Reaktion nach Beispiel 2.

Hier ergibt sich die theoretisch zur Verfügung stehende Energie wie folgt:

Aus einem Mol (86 g) n-Hexan entstehen 4 Mol (8 g) Wasserstoff, das entspricht einer Energie von

$$E = 8,26,8 \text{ Ah} \cdot 1,23 \text{ Volt} = 264 \text{ Wh/Mol entsprechend}$$

$$E = 3,1 \text{ kWh pro kg eingesetzten Brennstoff n-Hexan.}$$

Geht man davon aus, daß der Wirkungsgrad einer Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle bei etwa 70 % liegt, die in den Beispielen beschriebenen Reaktionen der Wasserstofferzeugung im Mittel Ausbeuten von 80 % liefern und die Energieübertragung über Steuerung und Elektromotor einen Wirkungsgrad von 85 % hat, so stehen für den Fahrzeugantrieb noch etwa 50 % der oben berechneten theoretischen Energie zur Verfügung, das sind, um nur einen Fall zu nennen, nach Beispiel 3 etwa 1,5 kWh/kg oder, nach Umrechnung, etwa 2 PSh/kg Brennstoff. Für 1 PSh würden danach etwa 500 g Brennstoff verbraucht. Ein moderner Otto-Motor verbraucht etwa 250 g/PSh. Ein elektrisch angetriebenes Kraftfahrzeug mit Brennstoffzellen als Energiequelle hätte danach, gleiches Gewicht vorausgesetzt, etwa den doppelten Kraftstoffbedarf wie ein heutiges Kraftfahrzeug. Bedenkt man die Möglichkeiten der Nutzbremmung bei Elektrofahrzeugen, die nach heutigen Erfahrungen etwa 20 % Energie-Rückgewinnung bei Stadtfahrten ermöglichen, so wird diese für Elektrofahrzeuge ohnehin schon gute Energiebilanz noch weiter verbessert.

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 641 Pf/Kf

Die bei der Wasserstofferzeugung durch partielle Dehydrierung anfallenden cyclischen Kohlenwasserstoffe stellen in der Regel wertvolle Aromaten dar, die im Kraftfahrzeug gesammelt und beim Tanken wieder zurückgegeben werden. Mit den Tankfahrzeugen, die die in der Brennstoffzelle verwendeten Brennstoffe zu den Tankstellen transportieren, können die zurückgegebenen aromatischen Kohlenwasserstoffe den Raffinerien wieder zugeführt werden, wo man sie entweder durch Hydrierung in die Brennstoffe für Brennstoffzellen zurückverwandeln oder als Ausgangsstoffe für andere Synthesen verwenden kann. Die Frage, welchen dieser Wege man gehen wird, hängt wesentlich von einer Durchrechnung der entstehenden Kosten ab. In jedem Falle wird die Möglichkeit der Wiederverwendung der bei der partiellen Dehydrierung anfallenden Kohlenwasserstoffe den Preis für den erzeugten Wasserstoff günstig beeinflussen.

Die Erfindung zeigt eine Möglichkeit der kostengünstigen Versorgung von Brennstoffzellen mit Wasserstoff unter Anwendung der partiellen Dehydrierung von wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffen. Der auf diesem Wege erzeugte Wasserstoff braucht, vor allem bei Verwendung von Brennstoffzellen mit alkalischem Elektrolyten, keiner aufwendigen Reinigungsoperation unterworfen werden, da er vor allem frei von Kohlendioxyd ist. Bei der Dehydrierung entstehen nur Wasserstoff und cyclische, bei normalen Außentemperaturen flüssige Kohlenwasserstoffe, so daß keine schädlichen Abgase an die Umgebung abgegeben werden. Die anfallenden cyclischen Kohlenwasserstoffe stellen in der Regel wertvolle Aromaten dar, die gesammelt und weiterverarbeitet werden können, was die Kosten des erzeugten Wasserstoffs senkt. Die Vorrichtung zur partiellen Dehydrierung, die nicht Gegenstand dieser Er-

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 641 Pf/Kf

findung ist, läßt sich so kompakt bauen, daß sie ohne Schwierigkeiten in einem Kraftfahrzeug eingebaut werden kann. Die Erfindung stellt daher einen Beitrag dar zur Lösung des Problems der Umweltverschmutzung.

309825/0938

Robert Bosch GmbH
Stuttgart

R. 641 Pf/Kf
1.12.1971

Ansprüche

1. Anwendung der partiellen Dehydrierung wasserstoffreicher Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Wasserstoff und wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffen für die Erzeugung von Wasserstoff zum Betrieb von Brennstoffzellen mit Wasserstoff als Brennstoff, vorwiegend für einen Einsatz in Kraftfahrzeugen.
2. Anwendung der partiellen Dehydrierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß cyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffe zu aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Wasserstoff dehydriert werden.
3. Anwendung der partiellen Dehydrierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatische Kohlenwasserstoffe unter Cyclisierung zu aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Bildung von Wasserstoff dehydriert werden. *h*